

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3417369 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C08J 5/04
C 08 L 23/02

⑳ Aktenzeichen: P 34 17 369.2-43
㉑ Anmeldetag: 10. 5. 84
㉒ Offenlegungstag: 15. 11. 84
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 3. 89

DE 3417369 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
13.05.83 JP F58-82767

⑦③ Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Mikuni Seisakusho,
Musashimurayama, Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Brose, D., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw.,
8023 Pullach

⑦② Erfinder:
Nakajima, Yoshikazu, Musashimurayama,
Tokio/Tokyo, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS	28 50 155
DE-OS	27 48 829
DE-OS	23 57 886
DE-OS	21 20 149
FR	14 69 347
US	25 50 650
JP	55-80 448

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines spritzgießbaren Verbundmaterials

DE 3417369 C2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines spritzgießbaren Verbundmaterials, bei dem 70 bis 160 Gewichtsteile eines Polyolefins, gegebenenfalls versetzt mit Weichmacher, Schmiermittel und anderen Zusätzen, geschmolzen werden, worauf bei einer Temperatur von höchstens 200°C 100 Gewichtsteile einer Polyester-Faser mit einer Länge von 0,5 bis 10 mm mit dem geschmolzenen Polyolefin geknetet werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyester-Faser eine Polyester-Baumwoll-Mischfaser verwendet wird, die aus Stoffabfällen erhalten wird, wobei die Stoffabfälle in Stücke mit einer Größe von 10 mm oder weniger zerkleinert und die zerkleinerten Stücke zu Einzelfasern geöffnet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als andere Zusätze bis zu 50 Gew.-Teile eines anorganischen Füllstoffs, von Altpapier oder Holzfaser zugesetzt werden.

Beschreibung

- Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines spritzgießbaren Verbundmaterials nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bislang wurden große Anstrengungen unternommen, beispielsweise bei der Herstellung von Innenteilen von Automobilen, kostengünstige Produkte herzustellen. Dabei dürfen die mechanischen Eigenschaften nicht ungünstig beeinflusst werden. Vielmehr gehen diese Anstrengungen dahin, diese Produkte mit den erforderlichen mechanischen Eigenschaften zu versehen. Zu diesem Zwecke wird zur Verminderung der Materialkosten ein Kunststoff nicht allein, sondern vielmehr eine Mischung von Kunststoffen mit einer Vielzahl von anderen Materialien verwendet. Dabei werden bevorzugt Abfälle verwendet. Die Verwendung von Abfällen geschieht nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Kostenersparnis, sondern auch unter dem Gesichtspunkt der Wiederverwertung natürlicher Ressourcen.

- Thermoplastische Kunststoffe sind Metallen hinsichtlich Steifigkeit, Hitzebeständigkeit, Formbeständigkeit und Entflammbarkeit unterlegen, so daß diesen Kunststoffen anorganische Füllstoffe beigemengt wurden, um diese Nachteile zu überwinden, sowie faserartige Füllstoffe, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Als faserartige Füllstoffe wurden Glasfaser, Holzmehl und Altpapier verwendet.

Unter diesen konventionellen faserartigen Füllstoffen sind Glasfasern nicht so geeignet, und zwar aufgrund ihres hohen spezifischen Gewichts, woraus ein hohes spezifisches Gewicht des erzielten Verbundmaterials, in dem Glasfaser enthalten ist, folgt. Bei Verbundmaterialien, die durch Aufnahme von Holzmehl oder Altpapier in thermoplastische Kunststoffe erhalten werden, bewirkt die Aufnahme keine ausreichende Verstärkung, nachdem die Stärke der Faser nur geringfügig höher ist als diejenige des Kunststoffs und nachdem die Fasern mit einiger Wahrscheinlichkeit beim Verfahrensschritt des Knetens oder der Weiterverarbeitung während des Herstellungsprozesses geschnitten bzw. gebrochen werden.

Synthetischen Fasern, wie Polyester oder Polyamid, wurde in der Praxis bisher als Verstärkungsmittel wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Darüber hinaus wurde Kunstfaser, die als benutzte Abfallfaser erzeugt wird, meist als wertloser Abfall verbrannt oder bestenfalls zusammen mit anderen pflanzlichen Fasern als Filzmaterial verwendet, nachdem sie geöffnet worden ist.

- Beim Einarbeiten der Fasern in das geschmolzene Polyolefinharz darf die Temperatur nicht zu stark erhöht werden, weil sonst das Harz beschädigt wird. Ein nur wenig über seinen Schmelzpunkt erwärmtes thermoplastisches Harz besitzt jedoch eine hohe Viskosität. Beim Einbringen von Fasern durch Kneten in die hochviskose Polyolefinschmelze ergeben sich also Schwierigkeiten, die Fasern homogen und ohne Verklumpen in der Schmelze zu verteilen, insbesondere bei hohem Faseranteil und relativ langen Fasern.

Aus der DE-OS 28 50 155 ist ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt. Anstelle der Polyesterfasern können dabei auch zahlreiche andere Arten von Fasern verwendet werden, und zwar nach den Beispielen Glasfasern, Mineralfasern oder Holz-, also Zellulosefasern. Dem Problem der homogenen Vermischung und der Verhinderung der Klumpenbildung wird bei dem bekannten Verfahren dadurch begegnet, daß die brüchigen Glas- bzw. Mineralfasern beim Verrühren bis zu einer Länge von 0,21 mm und weniger zerkleinert und die Zellulosefasern von vorne herein mit einer Länge von lediglich 30 bis 200 µm eingesetzt werden. Bei einer derart kurzen Länge kommen die festigkeitserhöhenden Eigenschaften der Fasern jedoch nicht mehr zum Tragen.

Aus der DE-OS 23 57 886 ist es bekannt, durch Walzen faserverstärkte Thermoplast-Folien herzustellen, wobei u. a. als Fasern auch Polyester oder Baumwolle genannt werden.

- Nach der FR-PS 14 69 347 wird ein Gemisch aus Polypropylen- und Polyesterfasern mit einer Länge von 6,35 mm zur Herstellung eines Verbundmaterials verwendet, wobei der Thermoplast jedoch in einem 10- bis 20fachen Gewichtsüberschuß gegenüber den Polyesterfasern eingesetzt wird, um eine homogene Verteilung der Fasern ohne Klumpenbildung zu erreichen. Dem niedrigen Fasergehalt entsprechend wird so nur eine relativ geringe Festigkeitserhöhung erzielt.

Aus der DE-OS 21 20 149 geht ein Verbundmaterial hervor, das u. a. aus Kunststoff und Abfällen von Baumwolle oder Kunstfasern bestehen kann. Einzelheiten über Menge und Länge der Fasern, die Art der Herstellung u. dgl. sind jedoch dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem kostengünstig ein faserverstärktes Verbundmaterial mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften erhalten werden kann.

- Diese Aufgabe wird mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren gelöst. Im Anspruch 2 ist eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben.

Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise gefunden, daß sich ein Verbundmaterial aus einem Polyolefin mit einem hohen Anteil an relativ langen Verstärkungsfasern dann erhalten läßt, wenn ein Fasergemisch aus

Polyesterfasern und Baumwollfasern eingesetzt wird, das aus entsprechenden Stoffabfällen erhalten werden kann. Weiterhin hat sich gezeigt, daß sich ein zerkleinertes Gewebe aus dieser Mischfaser relativ leicht öffnen läßt.

Polyester-Baumwoll-Mischfasern fallen in Spinnereien, Färbereien und Nähereien an oder werden aus alten Bekleidungsstücken erhalten.

Die Form der Abfallkunstfaser kann Garn, gewoben, gestrickt oder faserfriesartig sein. Die Stoffe bzw. Fasern können ohne jegliche Vorbehandlung, wie beispielsweise Waschen oder Trocknen, verwendet werden. Die Abfallfaser kann daher bei ihrer Verwendung auf natürliche Weise mit Farben, Pigmenten, Faserbehandlungsmitteln, Finishing-Mitteln oder dgl. kontaminiert sein. Auch enthält sie Feuchtigkeit von ungefähr 0,5 bis 5% in ihrem Gleichgewichtszustand.

Da lange Abfall-Kunstfasern viel Zeit erfordern, um gemischt und mit dem thermoplastischen Kunststoff imprägniert zu werden, wird die Abfallfaser erfindungsgemäß in kleine Stücke mit einer Faserlänge von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise ungefähr 5 mm, zerkleinert und dann mit dem thermoplastischen Kunststoff vermischt und imprägniert.

Das erfindungsgemäß verwendete Polyolefin umfaßt Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymer, Polybuten, Polyvinylchlorid, Styrol und ABS oder Gemische davon.

Synthetischer Kautschuk oder thermoplastisches Elastomer kann beigefügt werden, um die physikalischen Eigenschaften weiter zu verbessern, beispielsweise die für die Formteile erforderliche Stoßfestigkeit. Weiterhin kann ein Zusatz von Talkum oder anderen anorganischen Füllstoffen die Elastizität der Formteile verbessern. Es können Plastifizierungsmittel und Schmiermittel beigemischt werden, um die Knetfähigkeit der Abfall-Kunstfaser mit dem Polyolefin zu verbessern, sowie andere Zusätze.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines spritzgießbaren Verbundmaterials beschrieben. Zunächst werden Abfälle aus Polyester-Baumwoll-Mischfaser in kleine Stücke zerteilt mit einer Größe von 50 mm oder weniger und dann in Stücke mit einer Größe von 10 mm oder weniger mit einem Turbo-Schneider geschnitten. Eine solche Zerkleinerung der Abfälle kann auf unterschiedliche Weise bewirkt werden. Beispielsweise können die Abfälle zunächst in Längsrichtung und kreuzweise mit einem Schneider geschnitten und dann das so zerschnittene Material mit einem Turbo-Schneider zerkleinert werden. Zerkleinerte Faserstücke können mit diesem Verfahren mit großer Effizienz erhalten werden. Dann wird ein Turbo-Werk bzw. eine Turbo-Reibmaschine verwendet, um die zerkleinerten Faserstücke in Fäden bzw. Fasern zu öffnen, nachdem stark verflochtenes, verdrehtes oder verschlungenes Garn nicht vollständig geöffnet werden kann, wenn es eine Größe von 10 mm oder mehr aufweist, nachdem es mit einem Turbo-Schneider geschnitten worden ist.

Das Fasergemisch aus Polyesterfasern und Baumwollfasern wird dann mit einem Polyolefin und gegebenenfalls anderen Zusätzen (im folgenden Mixer mit hoher Geschwindigkeit) gerührt, wodurch nicht nur die Materialien gut vermischt werden, sondern auch die Temperatur der Materialien aufgrund der während des Mischens erzeugten Reibungshitze angehoben wird. Aufgrund dieser Reibungswärme werden die Materialien getrocknet, so daß der Feuchtigkeitsgehalt der Abfallfasern 0,5% oder weniger beträgt. Das Hochgeschwindigkeitsrühren der Materialien wird fortgesetzt, wobei die Temperatur im Mischer auf die Schmelztemperatur des Polyolefins steigt, so daß dasselbe zu schmelzen beginnt und an die Oberfläche der Fasern angeschweißt wird.

Wenn das Hochgeschwindigkeitsrühren noch länger fortgesetzt wird, steigt allerdings die Temperatur so stark an, daß die mechanische Stärke der Polyesterfaser zerstört werden kann. Ein zu lange dauerndes Rühren bringt manchmal sogar ein Brechen der Faser mit sich, woraus eine verringerte mechanische Stabilität der endgültigen Produkte aus Verbundmaterial folgt. Das gleiche trifft für das Polyolefin zu: Eine zu hohe Temperatur kann eine Verschlechterung des Polyolefins und eine Abnahme der mechanischen Stärke des Verbundmaterials bewirken. Die Temperatur im Mischer muß daher bei 200°C oder geringer gehalten werden, vorzugsweise 180°C oder geringer, um ein Verbundmaterial zu erhalten, welches eine hervorragende Festigkeit aufweist. Die Viskosität des geschmolzenen Polyolefins sollte gesenkt werden, um ein ausreichendes Anschweißen des Kunststoffes an die Faser unter diesen Temperaturbedingungen sicherzustellen. Der Zusatz eines Plastifizierungsmittels ist zu diesem Zweck ratsam.

Wenn die Materialien die vorstehend erwähnten Temperaturen erreicht haben, werden sie unter Verwendung eines bekannten Granulators granuliert, um als Endprodukt ein Verbundmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung zu bilden.

Das granulierten Verbundmaterial kann beispielsweise mittels einer Spritzgußmaschine in der gleichen Weise geformt werden wie gewöhnlicher thermoplastischer Kunststoff.

Im folgenden wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

Dabei wurden Nähabfälle eines gemischten Garnstoffs für Arbeitskleidung, bestehend aus 65% Polyester und 35% Baumwolle, verwendet. Zunächst wurden die Abfälle in quadratische Stücke mit einer Größe von 50 mm x 50 mm mit einer Schneidmaschine geschnitten, und dann weiterhin mit einem Turbo-Schneider zerkleinert, bis die Stücke ein Sieb oder Netz mit einer Maschenweite von 5 mm x 5 mm passieren konnten. Diese Stücke wurden dann mittels einer Turbo-Mühle geöffnet. Es wurden 7 kg des auf diese Weise geöffneten Abfallfasergemischs verwendet.

Andererseits wurden 11 kg Polypropylenharz und 2 kg Kalziumkarbonat als anorganischer Füllstoff verwendet.

Diese Materialien wurden einem Mischer zugeführt, welcher vorher auf 200°C aufgeheizt wurde, und dann hierin mit einer Geschwindigkeit von 1740 Upm kontinuierlich ungefähr 15 min lang verrührt. Wenn die Temperatur im Mischer 136°C erreicht, begann das Polypropylenharz zu schmelzen. Dieses Schmelzen begann 10 min nach Beginn des Umrührens. Das Schmelzen des Polypropylen bewirkte einen starken Anstieg der Viskosität der Materialien und die Oberfläche der Faser begann, mit dem geschmolzenen Harz homogen bedeckt zu

werden. Bei diesem Verfahren betrug der Ruhestrom des Mischermotors ungefähr 55 A, wenn die Materialien getrocknet wurden; er stieg jedoch mit Beginn des Schmelzens des thermoplastischen Harzes an und als er 75 A erreichte, betrug die Materialtemperatur 180°C.

In diesem Stadium wurden die Materialien einem anderen Mischer zugeführt, welcher auf ungefähr 20°C wassergekühlt war. Dort wurde nochmals mit einer Geschwindigkeit von 100 Upm während 15 min gerührt, wobei eine faserstoffhaltige Substanz erhalten wurde, die mit dem Harz imprägniert war.

Die erhaltene Substanz wurde mittels eines Granulators bei einer Temperatur von 190°C oder niedriger granuliert. Wenn die Temperatur 190°C überstieg, wurde die Faser gebrochen.

Das so granulierten Verbundmaterial kann beispielsweise in Innenteile mittels einer Spritzgußmaschine geformt werden.

Die Eigenschaften des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundmaterials sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Aus der Tabelle ergibt sich, daß die erhaltenen Verbundmaterialien die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Ziele in vollem Umfang erreicht haben.

Test- methode	Einheit	Vergleichs- beispiel 1	Bei- spiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Bei- spiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4
Stoffliche Eigenschaften der Substanz								
Dichte	JISK 7112 g/cc	0.90	1.11	0.95	1.15	1.04	1.20	1.12
MFR	JISK 6758 g/10 min	50 (230°C)	0.65	23 (190°C)	0.23	1.2	0.03	
mechanische Eigenschaften								
Länge								300
Zugfestigkeit	JISK 7113 kg/cm ²	260	323	270	304	360	419	
Breite								191
Länge								7.8
Dehnung	JISK 7113 %	40	7.9	200	6.5	—	4.8	
Breite								4.1
Biegemodul der Elastizität	JISK 7203 kg/cm ²	11 000	26 000	10 000	23 000	19 000	32 000	28 000
Izod Schlagfestigkeit	JISK 7110 kg-cm/cm ²	6	6.6	3.5	3.7	38	3.6	22 000
Oberflächenhärte	JISK 7202 R-Skala	95	99	66	77	94	103	
thermische Eigenschaften								
therm. Deformationstemperatur	JISK 7207 °C	95	144	60	99	96	96	
verwendetes Kunstharz		Polypropylen		Polyäthylen		ABS		Polypropylen

In der Tabelle zeigt das Beispiel 1 die Eigenschaften eines Verbundmaterials, das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wird. Beispiele 2 und 3 zeigen die Eigenschaften von Verbundmaterialien, die Polyäthylen bzw. ABS als Polyolefinharz enthalten (Vergleichsbeispiele 1, 2 und 3 zeigen die Eigenschaften der verwendeten Polyolefinharze). Beispiel 4 zeigt die Eigenschaften einer Tafel, die unter Verwendung des Verbundmaterials gemäß Beispiel 1 mit einem gewöhnlichen Extruder erhalten wurde.